

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **86810038.9**

22 Anmeldetag: **23.01.86**

51 Int. Cl.⁴: **C 07 C 85/06**
C 07 C 93/04, C 07 D 307/14
C 07 C 93/14, C 07 D 307/52
C 07 D 295/02, C 07 D 265/30

30 Priorität: **29.01.85 US 696235**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.08.86 Patentblatt 86/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: **Rusek, Milos**
Tiefengrabenstrasse 49
CH-4102 Binningen(CH)

54 **Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen.**

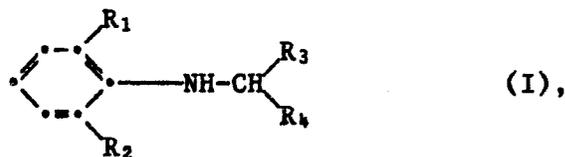
57 Ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen ist beschrieben, dessen wesentliches Merkmal darin besteht, dass man entsprechende Aniline bei 150–300°C mit entsprechenden Alkoholen in Gegenwart eines aus Kieselgel als Träger, aus 0,2–10% Platin, und aus 0,05–3% einer Verbindung eines Metalls der Gruppen Ia und/oder IIa des periodischen Systems bestehenden Katalysators umsetzt, wobei der Katalysator zusätzlich mindestens eine Verbindung eines Elements der Gruppen Ib, IVa, IVb, Vb, VIIb und VIII in solcher Menge enthält, dass das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 1 bis 6 beträgt.

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-15238/ZFO/CIP

Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen der Formel I



in welcher

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Alkoxy oder Wasserstoff,

R₃ C₁₋₆-Alkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkyl, Phenyl oder Wasserstoff,

R₄ C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl oder Wasserstoff bedeuten, wobei R₃ und R₄ mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom einen gegebenenfalls ein- oder zweifach durch C₁₋₄-Alkyl substituierten 4-7-gliedrigen isocyclischen Ring oder einen Pyran- oder Tetrahydropyranring bilden können und einen Katalysator zur Durchführung dieses Verfahrens.

Die N-Alkylaniline der Formel I sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung pestizider Wirkstoffe. Sie können mit Halogenacetylhalogeniden, wie Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid in die entsprechenden Acetanilide mit pestizider Wirkung übergeführt werden. Solche Acetanilide, ihre Herstellung und Verwendung sind beispielsweise in den US-Patentschriften 2,863,752, 3,345,151,

3,268,584, 3,952,056 und 3,937,730, in der französischen Patentschrift 1,339,001 sowie in der deutschen Patentschrift 2,305,495 und in der deutschen Auslegeschrift 2,328,340 beschrieben.

Es ist bekannt, N-Alkylaniline durch Umsetzung von Anilinen mit Alkylhalogeniden, -tosylaten oder -phosphaten herzustellen. Bei Anwendung dieser Methode werden jedoch ausser den gewünschten N-Monoalkylanilinen stets beträchtliche Mengen N,N-Dialkylaniline gebildet. Dieses Verfahren ist daher wegen seiner zu geringen Selektivität für eine technische Herstellung von Verbindungen der Formel I ungeeignet. Ausserdem wirft dieses Verfahren ökologische Probleme auf, da die Abwässer stets grosse Mengen von Halogenwasserstoff, Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure bzw. von Salzen dieser Säuren enthalten.

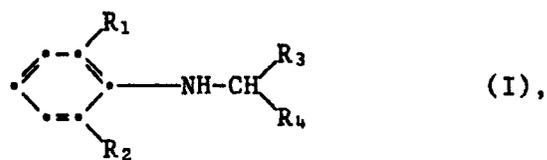
Es wurde ferner bereits vorgeschlagen, Aniline in Gegenwart von Katalysatoren mit Alkoholen zu N-Alkylanilinen umzusetzen (vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Vol. 2, 412-13). Dabei wurden als Katalysatoren neben Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, einem Gemisch aus Phosphorsäure und Bentonit, Mineralsäuren, wie Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, auch wasserstoffübertragende Katalysatoren, verwendet. Beispielsweise wird nach einem im US-Patent 2,580,284 beschriebenen Verfahren Anilin in Gegenwart eines kupferhaltigen Tonerdekatalysators und in Gegenwart von Wasserstoff mit Methanol in einer Ausbeute von 96% der Theorie zu N-Methylanilin umgesetzt. Ferner kann Aethanol in Gegenwart von Raney-Nickel in einer Ausbeute von 80 bis 83% der Theorie zu N-Aethylanilin umgesetzt werden (vgl. J. Org. Chem. 21, 474- (1956) und J. Amer Chem. Soc. 77, 4052-54 (1955)). Bei der Umsetzung von Anilin und Methanol in Gegenwart von Kupferchromit und Wasserstoff wird in einheitlicher Reaktion N-Methylanilin in praktisch quantitativer Ausbeute gebildet (vgl. japanische Offenlegungsschrift 73 49,727; C.A. 79, (1973), 136.769w und deutsche Offenlegungsschrift 2.061.709.

Wie diese Ausführungen zeigen, führt die Umsetzung von Anilinen, welche an der ortho-Stelle des Benzolringes unsubstituiert sind, mit Alkoholen in Gegenwart von Wasserstoff und wasserstoffübertragenden Katalysatoren in ausgezeichneten Ausbeuten zu N-Alkylanilinen. Nach diesem Verfahren ist es jedoch nicht möglich o-mono- oder o,o-disubstituierte Aniline mit Alkoholen und insbesondere mit Alkoxyalkanolen mit guter Ausbeute zu den entsprechenden N-Alkylanilinen umsetzen.

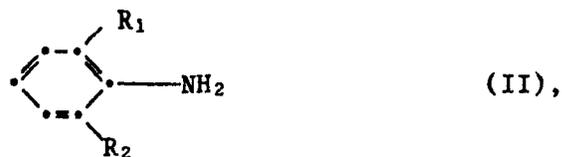
Die N-Monoalkylierung von 2,6-Dialkylanilinen mit Alkoholen kann in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators, der wenig Palladium oder Platin enthält, bei 200-350° nach US-P 4,183,868 durchgeführt werden. Während diese Alkylierung mit primären Alkoholen mit mässig bis guter Ausbeute verläuft, sind Umsatz, Selektivität und Ausbeute mit sekundären Alkoholen nicht zufriedenstellend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, nach dem Aniline, sowie ihre o-mono- oder o,o-disubstituierten Derivate in guten Ausbeuten mit primären und sekundären Alkoholen zu den entsprechenden N-Alkylanilinen umgesetzt werden können.

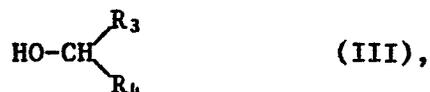
Es wurde nun gefunden, das man N-Alkylaniline der Formel I



in welcher R₁ und R₂ die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben, durch Umsetzung eines Anilins der Formel II



in welcher R_1 und R_2 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol der Formel III



worin R_3 und R_4 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators, in ausgezeichneter Ausbeute herstellen kann, wenn man die Umsetzung bei einer Temperatur von 150-300°C und einem Druck von 1-6 bar in Gegenwart eines aus Kieselgel als Träger und 0,2-10 % Platin, 0,05-3 % einer Verbindung eines Metalls der Gruppen Ia und/oder IIa des periodischen Systems bestehenden Katalysators durchführt, der zusätzlich mindestens eine Verbindung eines Elements der Gruppen Ib, IVa, IVb, Vb, VIIb und VIII in solcher Menge enthält, dass das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 1 bis 6 beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft vor allem ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen der Formel I, in welcher R_1 C_{1-3} -Alkyl oder Wasserstoff, R_2 C_{1-3} -Alkyl oder C_{1-2} -Alkoxy, R_3 C_{1-3} -Alkoxymethyl, R_4 Methyl oder Wasserstoff bedeuten und in welchen R_3 und R_4 einen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom einen Cycloalkyl-, einen 2-Methylcyclohexyl- oder einen 2,6-Dimethylcyclohexylrest bilden.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen der Formel I, worin R_4 C_{1-C_6} -Alkyl C_{1-C_4} -Alkoxy, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere auch Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen der Formel I, in welcher R_3 und R_4 mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom einen Pyran- oder Tetrahydropyranring bilden.

Die vorliegende Erfindung betrifft schliesslich insbesondere Verfahren zur Herstellung des 2-Methyl-6-äthyl-N-(1-methyl-2-methoxy-äthyl)-anilins und des 2,6-Diäthyl-N-2-propoxyäthylanilins.

Der bevorzugte Temperaturbereich für das erfindungsgemässe Verfahren liegt in der Regel bei 175-225°, der bevorzugte Druckbereich bei 1-4 bar.

Der stündliche Durchsatz an Anilin der Formel II beträgt zweckmässig 0,5-10, vorzugsweise 1-5 Mol pro Liter Katalysator.

Das Molverhältnis des umzusetzenden Alkohols der Formel III zum Anilin der Formel II beträgt in der Regel 0,1-10, vorzugsweise 1,1-2,1.

Der Wasserstoffzusatz beträgt zweckmässig 0,5-10, vorzugsweise 0,8-1,2 Mol pro Mol eingesetztes Anilin der Formel II.

Als Träger für die erfindungsgemässen Katalysatoren kommen Kieselgele mit folgenden Eigenschaften in Betracht:

Spezifische Oberfläche	300-700 m ² /g
Porenvolumen	0,25-1,0 ml/g
Mittlerer Porenradius	1 - 8 nm
Schüttgewicht	0,25-0,9 g/ml
Gehalt an Wasser	1 - 5 %
Eisen-, Aluminium- und Titangehalt total	max. 750 ppm

Als Kieselgele können handelsübliche Produkte verwendet werden, sofern sie dieser Spezifikation entsprechen. Ferner können handelsübliche Produkte mit einem zu hohen Gehalt an Eisen, Aluminium und Titan durch Auswaschen mit verdünnten Säuren, wie beispielsweise 10 %ige wässrige Salzsäure, in erfindungsgemäss geeignete Träger überführt werden. In den hierbei resultierenden Produkten sollte die

Summe von Eisen-, Aluminium- und Titangehalt unter 750 ppm, vorzugsweise unter 500 ppm liegen, wobei der Gehalt eines der genannten Metalle vorzugsweise unter 200 ppm liegen sollte.

Als besonders geeignet hat sich ein Kieselgel mit einer

spezifischen Oberfläche von	400-600 m ² /g
Porenvolumen	0,35-0,75 ml/g
Mittlerer Porenradius	2 - 4 nm
Schüttgewicht:	0,65-0,75 g/ml
Gehalt an Wasser	1,5-2,5 % und
Gehalt an Eisen, Aluminium und Titan max.	500 ppm

erwiesen.

Der als Träger eingesetzte Kieselgel wird nach einem allfälligen Waschen mit verdünnter Säure durch Halten bei einer Temperatur von über 500°C während mehreren Stunden stabilisiert.

Zur Herstellung des Katalysators werden eine geeignete Platinverbindung, wie z.B. Hexachlorplatinsäure und mindestens eine wasserlösliche Verbindung der Elemente der Gruppen Ib, IVa, IVb, Vb, VIb und VIII des Periodischen Systems als Promotor in gelöster Form auf den vorher kalzinierten Silicagel als Träger so aufgetragen, dass die Lösung durch den Träger aufgesaugt wird (Tränken). Als Lösungsmittel eignet sich in den meisten Fällen Wasser.

In Wasser unlösliche Produkte, wie z.B. Germaniumtetrachlorid, werden in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, aufgelöst. Nach Auftragung dieser Produkte wird die resultierende Mischung in Vakuum bei 80 bis 150°C getrocknet. Darauf wird mindestens eine Verbindung der Elemente der Gruppen Ia und IIa des Periodischen Systems als zweiter Promotor in gleicher Weise aufgetragen. Als Verbindungen eignen sich z.B. die Hydroxide oder Chloride. Die Auftragung der beiden Promotoren-Typen kann auch in umgekehrter Reihenfolge erfolgen.

Der anschliessend erneut getrocknete Katalysator wird durch Halten bei Temperaturen um 400°C während mehreren Stunden kalziniert. Der so erhältliche rohe Katalysator wird nach Abkühlen in den Reaktor eingesetzt und zum Anfang eines Versuchs aktiviert.

Der erfindungsgemässe Katalysator ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Aktivierung des rohen Katalysators erfolgt im Reaktor in einem Gasstrom unter atmosphärischem Druck während mehreren Stunden bei 140°C, wobei die Zusammensetzung des Gases von Stickstoff allmählich auf Wasserstoff geändert wird. Der schliesslich entstandene Katalysator besteht aus Kieselgel, Platin und aus mindestens einer Verbindung der Elemente der Gruppen Ib, IVa, IVb, Vb, VIIb und VIII und aus mindestens einer Verbindung der Elemente der Gruppen Ia und IIa des Periodischen Systems und kann für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzt werden.

Von den neuen Katalysatoren, in deren Gegenwart das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I durchgeführt wird, sind folgende Zusammensetzungen bevorzugt:

- a) - 0,5-6 % Platin,
 - 0,1-2 % mindestens einer Verbindung der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium
 - mindestens eine Verbindung der Elemente Kupfer, Germanium, Zinn, Blei, Titan, Niob, Mangan und Ruthen, wobei das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 2,5-3,5 beträgt,

- b) - 0,5-6 % Platin
 - 0,1-2 % mindestens einer Verbindung der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium
 - eine Rhenium-Verbindung, wobei das Atomverhältnis von Platin zu

Rhenium 0,5-1,5 beträgt

Von den neuen Katalysatoren wird folgende Zusammensetzung besonders bevorzugt:

- 3-5 % Platin
- 0,1-2 % einer Calcium-Verbindung
- eine Zinn-II-Verbindung im Atomverhältnis Platin:Zinn = 2,5-3,5

Ein nach langdauerndem Betrieb desaktivierter Katalysator kann nach einer durch Halten bei 450-600° im Luftstrom erfolgten mehrstündigen Regeneration analog zur bereits beschriebenen Aktivierung reaktiviert und wieder eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmässig kontinuierlich in Festbettreaktoren oder Rieselapparaten durchgeführt. Das durch den Reaktor strömende Gemisch kann entweder rein gasförmig sein oder eine Gas- und Flüssigphase bilden.

Die Einführung der beiden Edukte in den Reaktor kann entweder voneinander getrennt oder als eine im erwünschten Verhältnis vorbereitete Mischung erfolgen. Es ist vorteilhaft, die Edukte im dünnflüssigen Zustand zu dosieren, wozu sie gegebenenfalls erwärmt werden müssen. Vor ihrem Eintritt in den Reaktor sollen die Edukte gegebenenfalls noch weiter erhitzt und auch verdampft werden.

Das resultierende Reaktionsgemisch kann gaschromatographisch analysiert werden. Seine präparative Auftrennung kann mit Hilfe der üblichen Trennmethode erfolgen. Der Wasserstoff und die nicht umgesetzten Edukte können bei der technischen Durchführung des Verfahrens erneut eingesetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Anilin und seine o-mono- und o,o-disubstituierten Derivate mit Alkoholen mit sehr guter Ausbeute alkyliert werden. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens wird die Alkylierung darüber hinaus auch mit sekundären

Alkoholen mit gleich guter Ausbeute ermöglicht. Dadurch können die Zwischenprodukte der Formel I, ausgehend von billigen, leicht zugänglichen Alkoholen, mit hohem Umsatz und ausgezeichneter Selektivität hergestellt werden. Das Verfahren kann aufgrund der kurzen Reaktionszeiten leicht kontinuierlich durchgeführt werden und ist daher für eine technische Herstellung von Zwischenprodukten der Formel I gut geeignet. Die Aktivität des Katalysators nimmt erst nach etwa einem Tag Dauerbetrieb merkbar ab. Ein Dauerbetrieb des Reaktors kann durch cyclische Wiederholung der Arbeitsphasen, Aktivierung, Reaktion, Regeneration, dann Reaktivierung, Reaktion usw. aufrechterhalten werden. Bei der Durchführung der Reaktion im technischen Masstab können zwei oder mehrere Reaktoren parallel zueinander mit entsprechend verschobenen Arbeitsphasen eine gleichmässige Dauerproduktion gewährleisten.

Das Verfahren bietet ferner gegenüber denjenigen Verfahren, bei denen die Alkylierung mit Alkylhalogeniden oder -tosylaten durchgeführt wird, in ökologischer Hinsicht wesentliche Vorteile, da die bei diesen Verfahren auftretende hohe Salzbelastung des Abwassers wegfällt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung von 2-Methyl-6-äthyl-N-(1-methyl-2-methoxyäthyl)-anilin

9,5 g eines mittelporigen Kieselgels mit folgenden charakteristischen Kenndaten:

Oberfläche (BET)	468 m ² /g
Porenvolumen	0,62 ml/g
Mittlerer Porenradius	2,65 nm
Gehalt an Calcium	<10 ppm
Magnesium	<10 ppm
Eisen	115 ppm
Kalium	<20 ppm

Natrium	<50 ppm
Aluminium	155 ppm
Titan	145 ppm
Wasser	1,8 %

werden mit 7,5 ml einer wässrigen Lösung, bestehend aus 2,5 g Hexachlorplatinsäure. \cdot xH₂O (5,1 mMol) und 0,38 g Zinn-II-chlorid.2H₂O (1,7 mMol) getränkt, gut vermischt und 2 Stunden lang bei 90°C im Vakuum getrocknet. Das resultierende Gemisch wird mit 6 ml einer wässrigen Lösung bestehend aus 0,37 g Calciumchlorid-Dihydrat (2,5 mMol) zusätzlich getränkt und vermischt. Nach erneutem Trocknen bei 90°C im Vakuum wird das Gemisch durch fünfstündiges Halten bei 350°C kalziniert, wodurch 15 ml zu aktivierender Katalysator gewonnen werden.

4,6 ml dieses rohen Katalysators werden in einem Mikroreaktor mit einem 50 ml/Min starken Wasserstoff/Stickstoff-Gasstrom bei 140°C während 1 1/2 Stunden aktiviert, wobei der Wasserstoffgehalt während der ersten Stunde linear von 0 auf 100% erhöht wird. Anschliessend wird ein Wasserstoffstrom von 3,75 ml/Min (9,2 mMol/Std.) eingestellt und die Temperatur im Reaktor auf 200° gestellt. Hierzu werden 3 ml/Std einer Mischung von 135,2 g (1 Mol) 2-Methyl-6-äthylanilin und 180,2 g (2 Mol) 1-Methoxy-propanol-2 in den Reaktor gepumpt, verdampft und gasförmig über die Katalysatorschicht geführt, was einer Dosierung von 9,2 mMol/Std 2-Methyl-6-äthylanilin und einem Durchsatz von 2 Mol 2-Methyl-6-äthylanilin pro Stunde und Liter Katalysator entspricht. Während 15 Stunden Reaktionszeit werden folgende Resultate erzielt.

Gesamtumsatz bezogen auf 2-Methyl-6-äthylanilin (U_A):	65,4 %
Selektivität " " (S_A):	93,7 %

Anschliessend wird die Wasserstoff- und Eduktzugabe durch einen 50 ml/Min starken Stickstoff/Luftstrom ersetzt, wobei während

1 1/2 Stunden der Luftanteil linear von 0 auf 100% und die Temperatur von 190 auf 450°C erhöht wird. Nach 3stündigem Halten des Katalysators unter diesen Bedingungen wird er im Stickstoffstrom auf 140°C abgekühlt und wie oben bereits beschrieben, mit Wasserstoff aktiviert.

Anschliessend wird mit dem bereits beschriebenen Cyclus begonnen, der total 24 Stunden lang dauert. Die Katalysator-Aktivität steigt nach den ersten Cyclen gegenüber dem ersten Durchgang an.

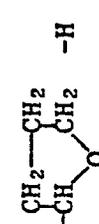
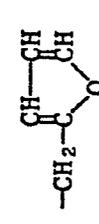
Die Resultate zeigen erst nach mehrwöchigem Betrieb ein merkbares Absinken der Selektivität.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren werden mit demselben Katalysator weitere Beispiele mit den folgenden Resultaten durchgeführt. (Siehe Tabelle).

Tabelle

Nr. Edukte und Produkte der Formeln I + II	Durchsatz			Temp. °C	Umsatz * U _A	Selektivität * S _A	
	R ₁	R ₂	R ₃				
1	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ OCH ₃	2	200	65,4	93,7
2	H-	CH ₃ -	-CH ₂ OCH ₃	6	190	75,5	94,2
3	H-	CH ₃ -	-CH ₂ -OCH ₃	4	200	94,3	98,7
4	H-	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ -OCH ₃	4	200	92,1	98,6
5	H-	OCH ₃ -	-CH ₂ OCH ₃	1	175	92,7	91,7
6	H-	OCH ₃ -	-CH ₃ OCH ₃	1	225	79,5	94,7
7	H-	OC ₂ H ₅ -	-CH ₂ OCH ₃	2	200	97,5	97,0
8	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH ₂ OCH ₃	4	190	38,1	94,9
9	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH ₂ OCH ₃	4	200	56,2	95,6
10	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ O-nC ₃ H ₇	4	190	52,1	89,7
11	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH ₂ O-nC ₃ H ₇	4	190	52,1	89,7
12	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ OCH ₃	4	190	62,0	91,1
13	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	-CH ₂ OCH ₃	4	200	52,3	89,0

Tabelle (Fortsetzung)

Nr.	Edukte und Produkte der Formeln I + II			Durchsatz Mol Anilin (II) pro L.Kat.Std.	Temp. °C	Umsatz * U A	Selektivität	
	R ₁	R ₂	R ₃				S	A
14	i-C ₃ H ₅ -	i-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ OCH ₃ CH ₃ -	2	200	36,2	79,1	***
15	i-C ₃ H ₇ -	i-C ₃ H ₇ -	-CH ₂ OCH ₃ CH ₃ -	2	200	53,7	86,0	***
16	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -	2	200	71,7	91,2	**
17	CH ₃ -	H-	-CH(2-CH ₃)(CH ₂) ₃ -CH ₂ -	2	200	65,4	95,4	
18	CH ₃ -	H-	-CH(2-CH ₃)-(CH ₂)-CH(6-CH ₃)-	2	200	60,9	94,0	
19	H-	H-	-CH ₂ OCH ₃ H-	6	190	51,1	95,8	
20	H-	H-	-CH ₂ OCH ₃ CH ₃ -	8	225	66,9	97,8	
21	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH ₂ -  -H	2	190	68,3	90,2	****
22	CH ₃ -	CH ₃ -	-CH ₂ -  -H	2	200	67,5	91,3	****
23	CH ₃ -	CH ₃ -	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	2	200	65,7	89,2	****
24	CH ₃ -	H-	-CH(3-CH ₃)-CH ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	2	200	60,4	91,2	****

*) s. Beispiel 1

**) R₃ und R₄ zusammen, gemäss Definition (Seite 1)

***) Bei der Herstellung des Katalysators gemäss Beispiel 1

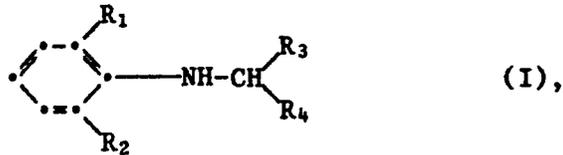
****) wurde das Calciumchlorid durch 2,5 Mmol Bariumchlorid ersetzt.

*****) Summe der erwünschten und der dehydrierten Produkte

*****) Summe der erwünschten und der hydrierten Produkte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von N-Alkylanilinen der Formel I

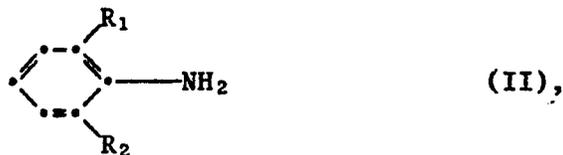


in welcher

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Alkoxy oder Wasserstoff,

R₃ C₁₋₆-Alkyl, C₃₋₆-Cycloalkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkoxy-C₁₋₄-alkyl, Phenyl oder Wasserstoff,

R₄ C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl oder Wasserstoff bedeuten, wobei R₃ und R₄ mit dem sie verbindenen Kohlenstoffatom einen gegebenenfalls ein-oder zweifach durch C₁₋₄-Alkyl substituierten 4-7-gliedrigen isocyclischen Ring oder einen Pyran- oder Tetrahydropyranring bilden können, durch Umsetzung eines Anilins der Formel II



in welcher R₁ und R₂ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einem Alkohol der Formel III



worin R₃ und R₄ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 150-300°C und einem Druck von 1-6 bar in Gegenwart eines aus Kieselgel als

Träger und 0,2-10 % Platin, 0,05-3 % einer Verbindung eines Metalls der Gruppen Ia und/oder IIa des periodischen Systems bestehenden Katalysators durchführt, der zusätzlich mindestens eine Verbindung eines Elements der Gruppen Ib, IVa, IVb, Vb, VIIb und VIII in solcher Menge enthält, dass das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 1 bis 6 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung zwischen 175-225°C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei 1-4 bar durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit einem stündlichen Durchsatz von 0,5-10 Mol Anilin der Formel II pro Liter Katalysator durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit einem stündlichen Durchsatz von 1-5 Mol Anilin der Formel II pro Liter Katalysator durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis des Alkohols der Formel III zum Anilin der Formel II 0,1-10 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis des Alkohols der Formel III zum Anilin der Formel II 1,1-2,1 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz von Wasserstoff im Molverhältnis 0,5-10 pro Mol Anilin der Formel II erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz von Wasserstoff im Molverhältnis 0,8-1,2 pro Mol Anilin der Formel II erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus 0,5-6 % Platin, aus 0,1-2 % mindestens einer der Verbindungen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium und aus mindestens einer der Verbindungen der Elemente Kupfer, Germanium, Zinn, Blei, Titan, Niob, Rhenium, Mangan und Ruthen besteht, wobei das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 2,5-3,5 beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus 0,5-6 % Platin, aus 0,1-2 % mindestens einer der Verbindungen der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium und aus einer Rheniumverbindung besteht, wobei das Atomverhältnis Platin zum Rhenium 0,5-1,5 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ C₁₋₃-Alkyl oder Wasserstoff, R₂ C₁₋₃-Alkyl oder C₁₋₂-Alkoxy, R₃ C₁₋₃-Alkoxymethyl, R₄ Methyl oder Wasserstoff bedeuten und in welchen R₃ und R₄ einen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom einen Cyclohexyl-, einen 2-Methylcyclohexyl- oder einen 2,6-Dimethylcyclohexylrest bilden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₄ C_{1-C6}-Alkyl, C_{1-C4}-Alkoxy, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl bedeutet.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ und R₄ mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom einen Pyran- oder Tetrahydropyranring bilden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Methyl-6-äthyl-anilin mit 1-Methoxypropanol-2 im Molverhältnis 1:1-2,1 unter Zusatz von 1 Mol Wasserstoff pro Mol 2-Methyl-6-äthyl-

anilin in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus 3-5 % Pt, aus 0,1-2 % einer Calcium-Verbindung und aus einer Zinn-II-Verbindung im Atomverhältnis Platin-Zinn = 2,5-3,5 bei 200° und unter Normaldruck zum 2-Methyl-6-äthyl-N-(1-methyl-2-methoxy-äthyl)-anilin umgesetzt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,6-Diäthylanilin mit 2-Propoxyäthanol im Molverhältnis 1:1-2,1 unter Zusatz von 1 Mol Wasserstoff pro Mol 2,6-Diäthylanilin in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus 3-5 % Pt, aus 0,1-2 % einer Calcium-Verbindung und aus einer Zinn-II-Verbindung im Atomverhältnis Platin-Zinn = 2,5-3,5 bei 190° und unter Normaldruck zum 2,6-Diäthyl-N-2-propoxyäthylanilin umgesetzt.

17. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kieselgel eine spezifische Oberfläche von 300-700 m²/g, ein Porenvolumen von 0,25-1,0 ml/g, einen mittleren Porenradius von 1-8 nm, ein Schüttgewicht von 0,25-0,9 g/ml, einen Wassergehalt von 1-5 % aufweist und dass der Gehalt an Eisen, Aluminium und Titan total 750 ppm nicht überschreitet.

18. Katalysator nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselgel eine spezifische Oberfläche von 400-600 m²/g, ein Porenvolumen von 0,35-0,75 ml/g, einen mittleren Porenradius von 2-4 nm, und ein Schüttgewicht von 0,65-0,75 g/ml aufweist, 1,5-2,5 % Wasser enthält und dass der Gehalt an Eisen, Aluminium und Titan total 500 ppm nicht überschreitet.

19. Katalysator nach Anspruch 1, bestehend aus Kieselgel als Träger, 0,2-10 % Platin, 0,05-3 % einer Verbindung eines Metalls der Gruppen Ia und/oder IIa des periodischen Systems und aus mindestens einer Verbindung eines Elements der Gruppen Ib, IVa, IVb, Vb, VIIb und VIII in solcher Menge, dass das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 1 bis 6 beträgt.

20. Katalysator nach Anspruch 19, bestehend aus 0,5-6 % Platin, aus 0,1-2 % mindestens einer Verbindung der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium und aus mindestens einer Verbindung der Elemente Kupfer, Germanium, Zinn, Blei, Titan, Niob, Mangan und Ruthen, wobei das Atomverhältnis von Platin zur Summe dieser Elemente 2,5-3,5 beträgt.

21. Katalysator nach Anspruch 19, bestehend aus 0,5-6 % Platin, aus 0,1-2 % mindesten einer Verbindung der Elemente Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cesium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium und aus einer Rheniumverbindung, wobei das Atomverhältnis von Platin zu Rhenium 0,5-1,5 beträgt.

22. Katalysator nach Anspruch 19 bestehend aus 3-5% Platin, aus 0,1-2 % einer Calcium-Verbindung und aus einer Zinn-II-Verbindung im Atomverhältnis Platin:Zinn = 2,5-3,5.

FO 7.5/IS/ue*